

REMARKS

The office action of September 20, 2007, has been carefully considered.

It is noted that claims 10-13 are rejected under 35 U.S.C. 102(b) over the patent to D'Alessandro, et al.

The cited reference was discussed at some length in the last filed amendment and those comments are incorporated herein by reference. The following additional comments are also provided.

In the second paragraph on page 6 of the office action, the Examiner takes the position that electrolysis takes place when a DC current is provided. Applicant submits that the Examiner's interpretation of D'Alessandro, et al. is incorrect. In D'Alessandro, et al., there is no electrolysis taking place.

It is true that D'Alessandro, et al. apply a voltage to protect a membrane on the anode. This does not, however, automatically mean that electrolysis is present. Electrolysis only takes place if a certain minimum voltage is applied, which is known as a decomposition voltage. Only when this decomposition voltage is applied is the binding force of the molecules broken and a current flow occurs.

That no electrolysis takes place is also evident in D'Alessandro, et al. in that the anode is flushed only with inert gasses (see column 2, beginning with line 64 of D'Alessandro, et al.). D'Alessandro, et al. specifically mention steam as a suitable gas. If, however, electrolysis were present, a non-inert gas would be present in the vicinity of the anode. This, however, is directly the opposite of what is intended by D'Alessandro, et al.

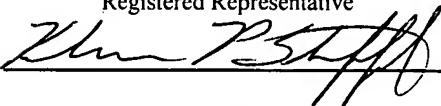
For the Examiner's reference, applicant encloses herewith two pages printed from the website Wikipedia dealing with electrolysis. The pages are from the German language version of Wikipedia. On the second page, applicant has highlighted a passage, and has provided a verified translation of this passage which reads "the minimum voltage that must be applied for electrolysis is known as the decomposition voltage (U_z or E_z). This voltage or a higher voltage must be applied for electrolysis to proceed at all." Additionally, applicant encloses pages 6-11 of the text book Elektrochemie I. A highlighted portion of the text is accompanied by a verified translation. This passage also discusses the decomposition voltage which must be exceeded in order to have electrolysis. Still further, applicant has enclosed herewith an Information Disclosure Statement which includes German reference DE 19622693 as technological background. In column 1, lines 1-17, the reference states that with shutting down of the electrolysis plants, a protective potential is applied. However, the voltage is held sufficiently low so that no electrolysis takes place.

Thus, applicant submits that the cited prior art does not necessarily or inherently possess the characteristics of the claimed invention.

In view of these considerations it is respectfully submitted that D'Alessandro, et al. do not disclose the presently claimed invention. Therefore, it is further respectfully submitted that the rejection of claims 10-13 under 35 U.S.C. 102(b) over the above-discussed reference is overcome and should be withdrawn.

Reconsideration and allowance of the present application are respectfully requested.

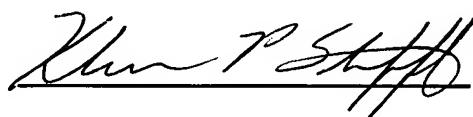
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to: Mail Stop AF, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450, on January 16, 2008

Klaus P. Stoffel
Name of applicant, assignee or
Registered Representative

Signature

January 16, 2008
Date of Signature

KPS:mj

Respectfully submitted,


Klaus P. Stoffel
Registration No.: 31,668
WOLFF & SAMSON PC
One Boland Drive
West Orange, New Jersey 07052
Telephone: (973) 530-2086



TRANSLATION CERTIFICATION

This is a complete and accurate translation by us, to the best of our knowledge and ability, from German into English of the following excerpt from Wikipedia -- the multilingual free-content encyclopedia on the Internet.

Elektrolyse

* *

Die Spannung, die zur Elektrolyse mindestens angelegt werden muss, wird als Zersetzungsspannung (U_z oder E_z) bezeichnet. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt abläuft.

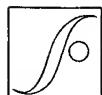
FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

By: Frank C. Farnham

Name: Frank C. Farnham

Its: General Manager

Dated: December 28, 2007



FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

TRANSLATION (11610-16(1)):

Excerpt from Wikipedia, the multilingual free-content encyclopedia on the Internet, under the heading "Elektrolyse"

The minimum voltage that must be applied for electrolysis is known as the decomposition voltage (U_z or E_z). This voltage or a higher voltage must be applied for electrolysis to proceed at all.

Elektrolyse

aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie

Unter **Elektrolyse** (griech. „mittels Elektrizität trennen“) versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms.

Auch die elektrolytische Auflösung von Metallen in oder die Abscheidung aus einem wässrigen Medium zur Reinigung oder Schichterzeugung wird oft als Elektrolyse bezeichnet. Hierunter fallen die katalytische Metallabscheidung, die elektrolytische Raffination z. B. von Kupfer und im Prinzip auch das Laden eines Akkumulators.

Die Elektrolyse ist die **Umkehrung** der Vorgänge in einer Batterie, der Entladung eines Akkumulators oder des Betriebs einer Brennstoffzelle. Bei der Elektrolyse wird somit elektrische in chemische Energie umgewandelt. Besonders im Falle der Wasserzerlegung in Wasserstoff und Sauerstoff ist das auch das Ziel der Elektrolyse.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Prinzip
 - 1.1 Elektroden
 - 1.2 Überspannung
 - 1.3 Zellwiderstand
 - 1.4 Elektrolyse von Wasser
- 2 Zur Geschichte
- 3 Versuchsaufbau zur Elektrolyse im wässrigen Medium
- 4 Anwendungen
 - 4.1 Stoffgewinnung
 - 4.2 Galvanik
 - 4.3 Elektrolytische Raffination
 - 4.4 Wasserzerlegung
 - 4.5 Kolbe-Elektrolyse
- 5 Weitere Arten
- 6 Wirtschaftliches
- 7 Ausblick
- 8 Einelnachweise
- 9 Literatur
- 10 Weblinks

Prinzip

Durch zwei Elektroden wird ein elektrischer Gleichstrom in eine leitfähige Flüssigkeit geleitet. An den Elektroden entstehen durch die Elektrolyse Reaktionsprodukte aus den im Elektrolyten enthaltenen Stoffen.

Die Spannungsquelle bewirkt einen Elektronenmangel in der mit dem Pluspol (Anode) verbundenen Elektrode und einen Elektronenüberschuss in der anderen, mit dem Minuspol (Kathode) verbundenen Elektrode. Die Lösung zwischen der Kathode und Anode enthält als Elektrolyte positiv oder negativ geladene Ionen. Die positiv geladenen Kationen wandern durch das Anlegen einer Spannung zur negativ geladenen Kathode. An der Kathode nehmen sie ein oder mehrere Elektronen

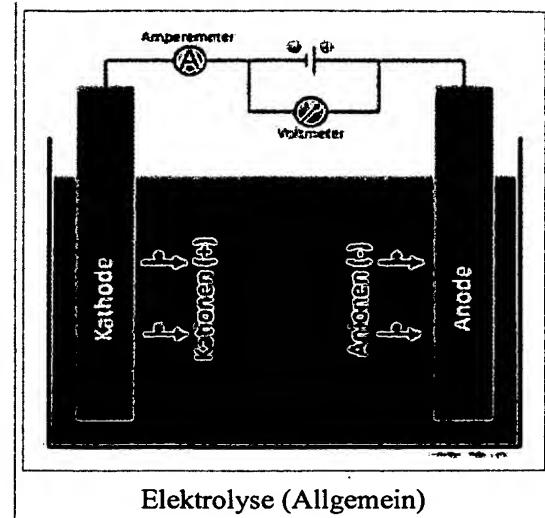
auf und werden dadurch reduziert. An der Anode läuft der entgegengesetzte Prozess ab. Dort geben die negativ geladenen Anionen Elektronen ab, werden also oxidiert. Die Menge der an der Anode übertragenen Elektronen ist gleich der an der Kathode übertragenen.

Die Spannung, die zur Elektrolyse mindestens angelegt werden muss, wird als Zersetzungsspannung (U_z oder E_z) bezeichnet. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt abläuft. Für jeden Stoff, für jede Umwandlung von Ionen zu zwei oder mehratomigen Molekülen kann die Zersetzungsspannung, das Abscheidepotential anhand des Redoxpotentials ermittelt werden. Aus dem Redoxpotential erhält man noch weitere Hinweise, wie zur elektrolytischen Zersetzung von Metallektroden in Säure oder zur Verminderung von Zersetzungsspannung durch Abänderung des pH-Wertes. So lässt sich durch das Redoxpotential berechnen, dass die anodische Sauerstoffbildung bei der Wasserelektrolyse von Wasser in basischer Lösung (Zersetzungsspannung: 0,401 V) unter geringerer Spannung abläuft als in saurer (Zersetzungsspannung: 1,23 V) oder neutraler (Zersetzungsspannung: 0,815 V) Lösung, an der Kathode hingegen bildet sich Wasserstoff leichter unter sauren Bedingungen als unter neutralen oder basischen Bedingungen.

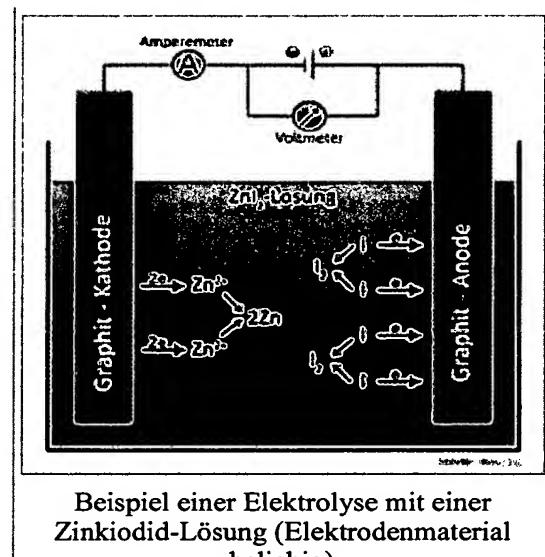
Sind in einer Elektrolytlösung mehrere reduzierbare Kationen vorhanden, so werden zunächst die Kationen reduziert, die in der Redoxreihe (Spannungsreihe) ein positiveres (schwächer negatives) Potential haben. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung bildet sich an der Kathode normalerweise Wasserstoff und nicht Natrium. Auch beim Vorliegen von mehreren Anionenarten, die oxidiert werden können, kommen zunächst diejenigen zum Zuge, die in der Redoxreihe möglichst nahe am Spannungsnulypunkt liegen, also ein schwächeres positives Redoxpotential besitzen. Normalerweise entsteht bei der Elektrolyse von wässriger NaCl an der Anode daher Sauerstoff und nicht Chlor.

Nach Überschreiten der Zersetzungsspannung wächst mit Spannungszunahme proportional auch die Stromstärke. Nach Faraday ist die Gewichtsmenge eines elektrolytisch gebildeten Stoffs proportional zu der geflossenen Strommenge (Stromstärke multipliziert mit der Zeit, s. Faradaysche Gesetze). Für die Bildung von 1 g Wasserstoff (ca. 11,2 Liter, bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls werden zwei Elektronen benötigt) aus wässriger Lösung wird eine Strommenge von 96485 C (1 C = 1 A · s) benötigt. Bei einer Stromstärke von 1 A dauert die Bildung von 11,2 Litern Wasserstoff also 26 Stunden und 48 Minuten.

Neben dem Redoxpotential ist noch die Überspannung (das Überpotential) von Bedeutung. Auf Grund von kinetischen Hemmungen an Elektroden benötigt man häufig eine deutlich höhere Spannung als sich dies aus der Berechnung der Redoxpotentiale errechnet. Die Überspannungseffekte können - je nach Materialbeschaffenheit der Elektroden - auch die



Elektrolyse (Allgemein)



Beispiel einer Elektrolyse mit einer Zinkiodid-Lösung (Elektrodenmaterial beliebig)



TRANSLATION CERTIFICATION

This is a complete and accurate translation by us, to the best of our knowledge and ability, from German into English of a selected excerpt from:

Hamann C. H. and W. Vielstich: *Electrochemistry I. Conductivity, Potentials, and Phase Boundaries. (Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.)* 2nd Edition, 1985, Section 1.3, p. 8 (selected excerpt).

FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

By: Frank C. Farnham

Name: Frank C. Farnham

Its: General Manager

Dated: December 28, 2007



FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

TRANSLATION (11610-16(2)):

Hamann C. H. and W. Vielstich: *Electrochemistry I. Conductivity, Potentials, and Phase Boundaries. (Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen.)* 2nd Edition, 1985, Section 1.3, p. 8 (selected excerpt).

*
* *

The electrochemical decomposition of a substance by passing a current through it is called *electrolysis* (transformation of electrical energy to chemical energy).

To achieve a definite increase in the current through the electrolytic cell, the voltage between the electrodes, the so-called *terminal voltage* E_{KL} must exceed a specific amount, the so-called *decomposition voltage* E_Z *). The decomposition voltage for aqueous HCl with a concentration of 1.2 moles/L is 1.37 V at 25°C (Figure 1-3); decomposition voltages for other electrolyses are of a similar order of magnitude (1 to 4 V).

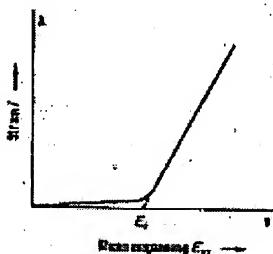
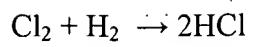


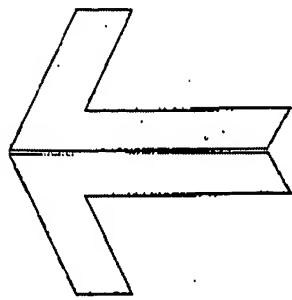
Figure 1-3. Electrolytic current i as a function of the terminal voltage E_{KL} . E_Z decomposition voltage. KEY: Strom i = current i (A); Klemmenspannung E_{KL} = terminal voltage E_{KL} (V)

According to the law of mass action ($K = k_f/k_b$; where K is the reaction equilibrium constant, and k_f and k_b are rate constants of the forward and reverse reactions), the reverse reactions to Equation (1-6) should also be possible at the electrodes of Figure 1-2:





^{*)}Substantiation and thermodynamic treatment of this phenomenon are given in Section 4.1, but see Section 4.9 as well.



C.H.Hamann W.Vielstich

Elektrochemie I

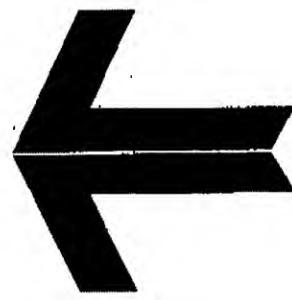
Leitfähigkeit, Potentiale,
Phasengrenzen

¶ 41 Hamann/Vielstich
Elektrochemie I

Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen

¶ 42 Hamann/Vielstich
Elektrochemie II

Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie



2., überarbeitete Auflage

Taschenlehrbuch 41

Verlag Chemie

Prof. Dr. Carl H. Hamann
Institut für Physikalische und Technische
Chemie der Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky Straße
D-2900 Oldenburg

1. Auflage 1975
2. überarbeitete Auflage 1985

Verlagsredaktion: Dr. Hans F. Ebel

CIP-Kurzaufnahme der Deutschen Bibliothek

Hamann, Carl H.:
Elektrochemie / C. H. Hamann; W. Vietsch. —
Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel:
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim: Physik-Verlag
Teilw. VCH Verlagsgesellschaft mit d. Erscheinungsort Weinheim
NE: Vietsch, Wolff.
1. Elektrochemische Leitfähigkeit, Potentiale,
Phasengrenzen. — 2., überarb. Aufl. — 1985. —
(Taschenbuch)
ISBN 3-527-21109-4 (VCH Verlagsgesellschaft)

Vorwort zur 2. Auflage

Prof. Dr. Wolf Vietsch
Institut für Physikalische Chemie
Universität Bonn
Wegelerstraße 12
D-5300 Bonn

1. Auflage 1975

2. überarbeitete Auflage 1985

Verlagsredaktion: Dr. Hans F. Ebel

CIP-Kurzaufnahme der Deutschen Bibliothek

Hamann, Carl H.:
Elektrochemie / C. H. Hamann; W. Vietsch. —
Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel:
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim: Physik-Verlag
Teilw. VCH Verlagsgesellschaft mit d. Erscheinungsort Weinheim
NE: Vietsch, Wolff.
1. Elektrochemische Leitfähigkeit, Potentiale,
Phasengrenzen. — 2., überarb. Aufl. — 1985. —
(Taschenbuch)
ISBN 3-527-21109-4 (VCH Verlagsgesellschaft)

Nachdem 1981 der zweite Teil unserer *Elektrochemie mit dem Untertitel Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie* erschienen ist (sein Inhaltsverzeichnis ist hier mit abgedruckt, s. S. 197), wird nunmehr – neun Jahre nach dem Erscheinen – eine Neuauflage des ersten Teils erforderlich.

Wir haben diese Gelegenheit benutzt, um einige Unstimmigkeiten im Text zu beseitigen. Weiter haben wir das Kapitel über die Elektrochemie nicht wäßriger Systeme um je einen Abschnitt zu Elektrolytschmelzen und Festelektrolyten (ionenleitenden Membranen und Keramikwerkstoffen) erweitert. Wir tragen damit der wachsenden Bedeutung dieser Gebiete etwa bei elektrolytischen Produktionsverfahren oder bei der Entwicklung neuartiger Batteriesysteme Rechnung. Schließlich werden nunmehr im Text konsequent SI-Einheiten benutzt. Der Gebrauch der alten Einheiten Normalität und Molarität unterbleibt. Neue DIN-Vorschriften in Bezug auf Bezeichnungen sind berücksichtigt.

Herrn Prof. Dr. S. Ebel, Marburg, sowie Herrn Prof. Dr. W. Knoche, Bielefeld, danken wir für eine Reihe von wertvollen Hinweisen. Unser Dank gilt aber auch Herrn Dr. H. F. Ebel, Chefredaktor des Verlags Chemie, für die Betreuung unserer gemeinsamen Arbeit.

Oldenburg und Bonn,
im Juli 1984

C. H. Hamann
W. Vietsch

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany),
1985

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeine Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publisher.

Druck: Satz-druck, D-6100 Darmstadt
Umschlaggestaltung: Weisbröd Weißburg, D-6943 Birkenkau
Printed in the Federal Republic of Germany

zwei Cl^- -Ionen), als Elektrodenmaterial dient ein inertes Metall, z. B. Platin.

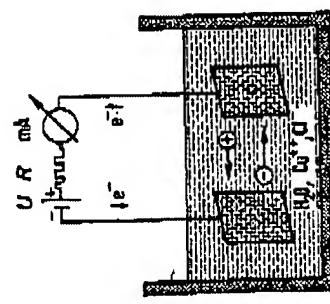
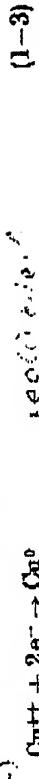
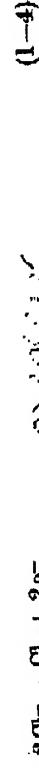


Abb. 1-2. Elektrochemische Zelle zur Elektrolyse einer wässrigen CuCl_2 -Lösung. — U Gleichspannung, R Widerstand, mA Strommesser.

Bei Stromfluß bewegen sich die negativ geladenen Chlorid-Ionen zur positiven Elektrode und die positiv geladenen Kupfer-Ionen zur negativen Elektrode. An der Phasengrenze Ionenleiter/Elektronenleiter werden dann die an der negativen Elektrode ankommenen Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer entladen, wobei Elektronen von der Elektrode abgegeben werden:



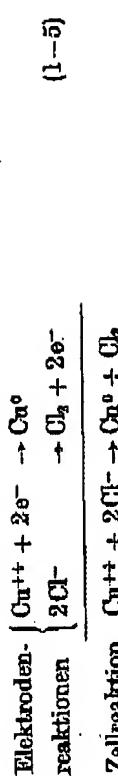
An der positiven Elektrode hingegen geben die Chlorid-Ionen Elektronen an den Elektronenleiter ab, es bildet sich nach



gasförmiges Chlor. Man erkennt damit den grundlegenden Unterschied zwischen einem durch Ionenwanderung bewirkten Ladungstransport durch Elektrolyslösungen und durch einen infolge Elektronenleitung bewirkten Stromfluß: die Elektronenleitung läßt den Leiter (z. B. Metalldräht) unverändert zurück, im Ionenleiter hingegen kann der Stromfluß eine Veränderung bewirken*. Diese Veränderung besteht hier einmal in der Erzeugung von Konzentrationsdifferenzen (die Cu^{++} -Ionen wandern in Abb. 1-2 nach links, die Cl^- -Ionen nach rechts). Zum anderen ändert sich auch die Gesamtelektrolytkonzentration,

* Gegenbeispiel s. Bd. II, S. 258.

da Kupfer(II)-chlorid aus der Lösung entfernt wird: aus der Addition der beiden Elektrodenreaktionen Gl. (1-3) und (1-4) zur sog. Bruttoumsatzformel folgt**:



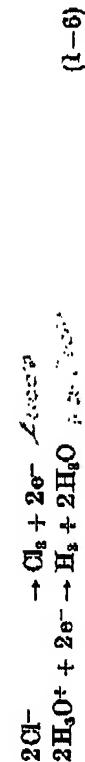
An dieser Stelle sei betont, daß ein — den vorstehenden Überlegungen zugrundeliegender — stationärer Gleichstrom durch einen Ionenleiter prinzipiell nur dann möglich ist, wenn an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter Elektrodenreaktionen ablaufen, in denen zwischen beiden Phasen elektrische Ladungen ausgetauscht werden. Ein stationärer Wechselstrom kann hingegen auch dann durch einen Ionenleiter fließen, wenn keine Elektrodenreaktionen ablaufen (Näheres s. Abschn. 2.1.2).

1.3. Elektrolysezelle — galvanisches Element, Zersetzungsspannung — elektromotorische Kraft

Ersetzt man in der elektrochemischen Zelle der Abb. 1-2 den Elektrolyt CuCl_2 durch den in wässriger Lösung zu Wasserstoff-Ionen (Protonen) H^+ und Chlorid-Ionen Cl^- dissociierenden Chlorwasserstoff HCl , so wird bei Stromfluß an der positiven Elektrode wiederum Chlor abgeschieden. An der negativen Elektrode werden entsprechend (hydratisierte) Protonen***) H_3O^+ zu Wasserstoff entladen: HCl wird elektrochemisch in seine Bestandteile zerlegt.

*) Die an einer Elektrodenoberfläche ablaufenden Elektrodenreaktionen werden stets unter Rücksichtnahme der beteiligten Elektronen niedergeschrieben. Demgegenüber ist die Bruttoumsatzformel — auch Zellreaktion genannt — stets elektronenstetig.

***) Freie Protonen existieren in wässrigen Lösungen nicht. Sie sind stets an eine H_2O -Molekül eingelagert. Diese Tatsache wird durch die Schreibweise H_3O^+ angedeutet. Näheres hierzu im Abschn. 2.3.5.



Die elektrochemische Zersetzung einer Substanz durch Stromzufuhr heißt **Elektrolyse** (Umwandlung elektrischer in chemische Energie).

Für einen deutlichen Anstieg des Stromes durch die Elektrolysezelle muß die Spannung zwischen den Elektroden, die sog. **Klemmenspannung** E_{KL} , einen bestimmten Betrag, die sog. **Zersetzungsspannung** E_Z , überschreiten*. Die Zersetzungsspannung beträgt für wäßrige HCl der Konzentration 1,2 mol/l 1,37 V bei 25 °C (Abb. 1-3), sie liegt auch bei anderen Elektrolysen in dieser Größenordnung (1 bis 4 V).

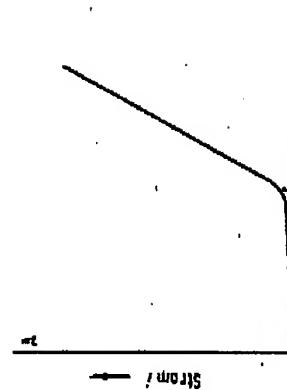
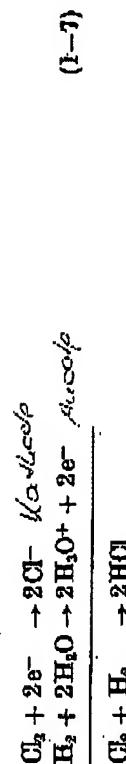


Abb. 1-3. Elektrolyststrom i als Funktion der Klemmenspannung E_{KL} .
Fkt. E_Z : Zersetzungsspannung.

Nach dem **Massenwirkungsgesetz** ($K = k_1/k_2$; K : Reaktionsgleichgewichtskonstante, k_1 und k_2 : Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion) sollten an den Elektroden der Abb. 1-2 auch die zu Gl. (1-6) umgekehrten Reaktionen



möglich sein.

* Begründung und thermodynamische Behandlung dieser Erscheinung erfolgt in Abschn. 4.1., vgl. aber auch Abschn. 4.9.

Tatsächlich beobachtet man bei Beenden der Elektrolyse durch Unterbrechen des von der Batterie zur Zelle führenden Leiterkreises zwischen den Elektroden der Zelle eine Potentialdifferenz von etwa 1 V und bei leitender Verbindung der Elektroden nur über Widerstand und Strommesser einen in den Leiterkreis abgegebenen Stromfluss. Dieser Stromfluss wird verursacht durch den unter Elektronenabgabe ablaufenden Verbrauch von Wasserstoff; die an die Elektrode abgegebenen Elektronen fließen durch den äußeren Leiterkreis zur Gegenelektrode, wo sie bei der Umsetzung des Chlors verbraucht werden. Der zu beobachtende Strom wird allerdings sehr schnell verschwinden, da die geringen (bei der vorhergehenden Elektrolyse) in der Elektrolytlösung gelösten Gasmengen schnell verbraucht sind. Führt man den Elektroden ständig Wasserstoff und Chlor von außen zu (Abb. 1-4), so bleibt der Strom zeitlich konstant; der Zelle kann kontinuierlich elektrische Energie entnommen werden.

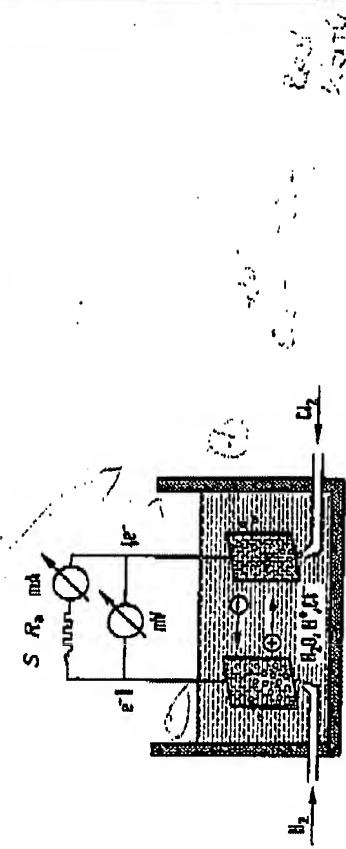


Abb. 1-4. Galvanisches $\text{H}_3\text{O}/\text{Cl}_2$ -Element. – mV Spannungsmesser, mA Strommesser, R_0 Außenwiderstand, S Schalter.

Elektrochemische Zellen, an deren Elektroden Reaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, werden als **galvanische Elemente** bezeichnet (Direktumwandlung chemischer in elektrische Energie). Die hierbei ohne Stromfluss (hoher Widerstand des Spannungsmessers) an den Polen des galvanischen Elements beobachtete Klemmenspannung bezeichnet man als **elektromotorische Kraft** E_0 (auch EMK). Unabhängig davon, ob man eine Elektrolyse oder ein galvanisches Element betreibt, wird diejenige Elektrode als **Kathode** bezeichnet, an welcher negative Ladung in die Elektrolytlösung eintritt (etwa $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$), oder, was einem gleichsinnigen Transport elek-

trischer Ladung entspricht, positive Ladung die Lösung verläßt (etwa $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ oder $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$). In beiden Fällen geht die Kathode an die abreaktierende Spezies Elektronen ab, leitet also einen Reduktionsvorgang ein. Umgekehrtes Verhalten zeigt die *Anode*: hier verläßt negative Ladung die Lösung (etwa $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$) oder positive Ladung tritt in die Lösung ein ($2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$). Die Anode nimmt also von den abreaktierenden Stoffen Elektronen auf, sie bewirkt eine Oxidation der umgesetzten Spezies.

Man mache sich anhand der gegebenen Reaktionsgleichungen klar, daß bei unserem Beispiel im Falle der Elektrolyse die wasserstoffentwickelnde Elektrode, im Falle des galvanischen Elements jedoch die *chlorverbrauchende* Elektrode Kathode ist.

Da bei der Elektrolyse von Lösungen die positiven Ionen stets zur Kathode wandern, werden positive Ionen als *Kationen* bezeichnet. Negative Ionen tragen dementsprechend die Bezeichnung *Anion*. Die Lösungen im Kathodenraum bzw. Anodenraum einer elektrolytischen Zelle heißen *Katholyt* bzw. *Anolyt*.

Beim Stromfluß sinkt die Klemmenspannung eines galvanischen Elementes (Abb. 1-5); sie teilt sich auf in den Spannungsabfall am Innenwiderstand R_i des Elementes und am Außenwiderstand R_a :

$$E_0 = iR_i + iR_a \quad (1-8)$$

$$E_{\text{KI}} = E_0 - iR_i \quad (1-9)$$

$$E_{\text{KI}} = E_0 + iR_a \quad (1-10)$$

Wie eine einfache Rechnung zeigt, erhält man die maximale Leistung einer galvanischen Zelle bei $E_{\text{KI}} = \frac{1}{2} E_0$ *)

Im Falle des erzwungenen Stromflusses durch eine Elektrolysezelle addiert sich der Spannungsabfall am inneren Widerstand der Zelle $i \cdot R_i$ zur Zersetzungsspannung E_z , die Klemmenspannung E_{KI} steigt mit wachsendem Strom:

$$E_{\text{KI}} = E_z + iR_i \quad (1-11)$$

1.4. Faradaysche Gesetze — Coulometer

Ordnet man — wie in den Vorabschnitten dargelegt — jedem Ion die elektrische Ladung $\pm z \cdot e_0$ zu und bedenkt, daß der Elektronenfluß i_a im äußeren Stromkreis gleich dem Ionenfluß i positiver und negativer Ionen ist, so muß die an einer Elektrode umgesetzte Masse m eines Stoffes proportional zur zwischenen Ionenleiter und Elektronenleiter ausgetauschten Ladungsmenge $Q = i \cdot t$ (Ladungsmenge = Strom · Zeit in $\text{A} \cdot \text{s}$) sein:

$$m = \text{const} \cdot Q = \text{const} \cdot i \cdot t \quad (1-10)$$

Werden beim Ladungs austausch an einer Elektrode so viele einwertige Ionen abgeschieden, daß sich als abgeschiedene Stoffmenge gerade 1 mol ergibt, so beträgt die hierfür notwendige Ladungsmenge $Q = N_A \cdot e_0 = 96494 \text{ A s}^{**}$). Für die Abscheidung von 1 mol z -fach geladener Teilchen werden dementsprechend $z \cdot 96494 \text{ A s}$ benötigt. Mit der molaren Masse M des Silbers von $107,88 \text{ g/mol}$ errechnet man damit unter Berücksichtigung von $z = 1$ für die von 1 A s abgeschiedene Silbermenge (= elektrochemisches Äquivalent des Silbers):

$$\frac{M}{z \cdot 96494} = \frac{107,88}{96494} = 1,118 \text{ mg A}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (1-11)$$

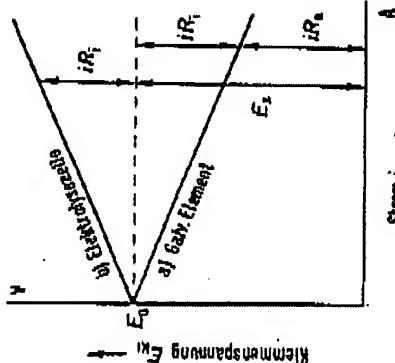


Abb. 1-5. Klemmenspannung E_{KI} gegen Strombelastung i (a) eines galvanischen Elementes (b) einer Elektrolysezelle. — E_0 Klemmenspannung ohne Belastung („Elektromotorische Kraft“ EMK), E_{KI} Zersetzungsspannung, R_i Innenwiderstand des Elementes bzw. der Elektrolysezelle, R_a Außenwiderstand.

*) Die Leistung N der Zelle ist $E_{\text{KI}} \cdot i$; setzt man $iR_i = xE_0 = xE_{\text{KI}}$, so wird $E_{\text{KI}} \cdot i = (1-x)x E_0 \frac{E_0}{R_i} = N(x) \cdot \frac{dN}{dx} = 0$ für $x = \frac{1}{2}$ ergibt als Bedingung $iR_i = iR_a = \frac{1}{2} E_0$.

**) Avogadro-Konstante $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$.